

ТЕРМОИНДУЦИРОВАННЫЕ ФАЗОВО-МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ПЛЕНКАХ ПОРИСТОГО АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ИЗ РАСТВОРОВ ГИДРОКСИДА НАТРИЯ

© 2018 О. Н. Каныгина, М. М. Филяк, М. В. Овечкин, Л. Н. Гусловская

Оренбургский государственный университет, пр-т Победы, 13, 460018 Оренбург, Россия
e-mail: filyak@mail.ru

Поступила в редакцию 12.05.2018

Аннотация. Представлены результаты исследования изменений фазового состава и морфологии пористого анодного оксида алюминия при отжиге 500 °С в течение 40 минут. Методом рентгенофазового анализа исследованы образцы исходных и отожженных пленок анодного оксида алюминия. Установлено, что температурное воздействие привело к образованию низкотемпературной модификации оксида алюминия γ -Al₂O₃ путем терморазложения «гидроксида-предшественника». Фазовые превращения подтверждены с помощью методов колориметрии и фрактального анализа.

Ключевые слова: анодный оксид алюминия; щелочной электролит; рентгенофазовый анализ, колориметрия, фрактальный анализ.

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/575>

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы одним из важных направлений материаловедения является получение пространственно-упорядоченных наноструктур в качестве матриц для формирования материалов с субмикронной периодичностью. Наряду с литографическими развиваются новые методы, основанные на изучении процессов самоорганизации, наиболее ярко проявляющихся в ходе формирования пористых оксидов переходных металлов при анодировании. Так, в пленках оксида алюминия, получаемых электрохимическим окислением, формируется наноразмерная ячеисто-пористая структура [1, 2].

Благодаря уникальному сочетанию морфологии и физико-химических свойств пористый анодный оксид алюминия нашел широкое применение как почти идеальная наноструктурированная матрица для новых типов устройств микро- и наноэлектроники, в том числе и для устройств, работающих при повышенных температурах.

В этой связи представляется актуальной проблема исследования поведения пленок анодного оксида алюминия при нагревании. В работе [3] проанализирована термическая стабильность мембран из анодного оксида алюминия, эволюция их морфологии и кристаллической структуры при по-

вышении температуры до 1400 °С включительно и установлено, что структура пористого анодного оксида алюминия остается стабильной вплоть до 1000 °С. Исследование влияния анионов электролита на кристаллизацию оксидов алюминия в оксидных пленках с регулярно-пористой морфоструктурой проведено в работах [4, 5]. Было показано, что наличие некоторых посторонних анионов в составе анодного оксида может вызвать как повышение, так и понижение температуры кристаллизации пленки. Авторами работы [6] исследовано влияние анионов ванны оксидирования на поведение оксидов при нагреве. Установлено, что при удалении структурно связанных анионов происходит разрушение регулярной исходной пористой структуры пленок, сопровождающееся кристаллизацией вещества оксида.

Проблема изучения влияния термического воздействия на анодный оксид алюминия с целью изменения фазового состава и функциональных характеристик представляется весьма актуальной. Для тонких пленок (толщиной до 20 мкм) получение достоверных результатов методом рентгенофазового анализа вызывает определенные сложности и требует дополнительного анализа экспериментальных данных, полученных независимыми ме-

тодами. Фазовые превращения в оксидной пленке при термообработке должны сопровождаться изменением морфологии поверхности. Авторами анализ морфологии поверхности проведен путем обработки оптических изображений с помощью методов колориметрической градации и фрактальной параметризации. Комплекс методов позволил установить совместно происходящие под действием температуры фазовые изменения на микроуровне и изменения морфологии на макроуровне.

Спецификой пленок анодного оксида алюминия, полученного в щелочных электролитах, является их безанионный состав, отличный от фазового состава пленок из кислотных электролитов [7]. Следует ожидать, что и поведение пленок анодного оксида алюминия из щелочных электролитов при нагревании может иметь свои особенности.

В настоящей работе с помощью комплекса физико-математических методов, включающих колориметрический, рентгенофазовый и фрактальный анализы, исследованы фазовые и морфологические изменения, происходящие при термическом воздействии на пленки анодного оксида алюминия из растворов гидроксида натрия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы для анодирования изготавливали из алюминия листового с содержанием чистого алюминия не менее 99.6 %. Рабочие электроды готовили в виде пластин толщиной 2 мм и рабочей поверхностью 30 мм × 10 мм². Перед анодированием проводилось механическое шлифование, полирование, обезжиривание, химическое полирование и отмывка образцов. Анодное окисление алюминия проводили в двухэлектродной электрохимической ячейке в электролите на основе гидроксида натрия NaOH с концентрацией 0.1 М в потенциостатическом режиме при напряжении 25 В в течение 90 минут. Вспомогательным электродом служила пластина из свинца. Толщина анодных пленок, определенная гравиметрическим методом, составила 13.0±0.1 мкм.

Отжиг анодированных образцов проводили в муфельной печи СНОЛ 8.2/1100, при температуре 500 °С, время воздействия 40 минут.

Качественный фазовый анализ образцов проводили на минидифрактометре МД10 в монохроматизированном излучении $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.154$ нм). Дифракционный спектр снимали в интервале углов от 16 до 120 ° по шкале 2θ с записью результатов в цифровом формате. Среднеквадратичное отклонение угловой координаты одного и того же

дифракционного пика составляло не более 0.02°. Для обработки полученных данных использовали программу LookPDF, с помощью которой провели расшифровку дифрактограмм на основе данных картотеки International Centre for Diffraction Data (ICDD).

Изображения поверхностей анодных пленок получали с помощью металлографического микроскопа с цифровым окуляром высокого разрешения в диапазоне увеличений от 10 до 1000 крат. Для оценки цветового различия использовали колориметрическую систему RGB [8, 9], в рамках которой определяли значения цветовых компонентов: красного (R), зеленого (G), синего (B). Среднее от сложения трех цветовых компонентов дает интегральный коэффициент отражения (КО).

Фрактальный анализ морфологии пленок проводили по цифровым изображениям поверхностей с использованием программы ImageJ и дополнительного модуля FracLac 2.5 [10]. Фрактальную размерность D определяли по наклону регрессионной линии, рассчитанной методом наименьших квадратов, в координатах $\ln \varepsilon = f(\ln M(\varepsilon))$, где $M(\varepsilon)$ – минимальное число ячеек со стороной ε , необходимых для покрытия всех элементов изображения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для исследования изменений в фазовых составах в процессе отжига были сняты дифрактограммы алюминиевой подложки и образцов анодированного алюминия до и после отжига. Дифракционные максимумы, соответствующие алюминию, вычли из дифрактограмм анодированных образцов, используя возможности программы LookPDF. Положения и относительные интенсивности дифракционных пиков и идентифицированные фазы анодных пленок приведены в табл. 1. В левой части таблицы приведен фазовый состав неотожженной анодной пленки, определенный авторами данной работы ранее [7]. Общий анализ дифракционных максимумов свидетельствует об изменении фазового состава в процессе отжига.

Исходная анодная пленка представляет собой многофазную систему, подробно описанную в работе [7]. Наиболее сильные максимумы относятся к гидратным формам оксида алюминия: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (орторомбическая); $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (моноклинная); $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (гексагональная). Количественный фазовый анализ показал, что содержание оксида алюминия в анодной пленке составило 40 %, а гидратных форм $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – около 60 %. Кристаллизация чистого Al_2O_3 развивается легче, чем обогащен-

Таблица 1. Фазовые составы анодных пленок до и после отжига
 [Table 1. The phase compositions of the anodic films before and after annealing]

Без отжига [7] [Without annealing [7]]			Отжиг при 500 °С [Annealing at 500 °С]		
2θ° [2θ°]	I о.е. [I p.u.]	фаза [phase]	2θ _i ° [2θ _i]°	I _i о.е. [I _i p.u.]	фаза _i [phase _i]
16.84	17	Моноклин. Al ₂ O ₃ ·3H ₂ O [Monoclinic Al ₂ O ₃ ·3H ₂ O]			
19.22	20	Кубическая γ-Al ₂ O ₃ [Cubic γ-Al ₂ O ₃]			
22.33	21	Орторомбич. Al ₂ O ₃ ·H ₂ O [Orthorhombic Al ₂ O ₃ ·H ₂ O]			
			40.14	50	γ-Al ₂ O ₃ Низкотемп. кубич. [Low-temp.cubic]
			47.2	100	γ-Al ₂ O ₃ Низкотемп. кубич. [Low-temp.cubic]
			67.2	7	γ-Al ₂ O ₃ Низкотемп. кубич. [Low-temp.cubic]
74.54	8.5	Гексагональн. α-Al ₂ O ₃ [Hexagonal α-Al ₂ O ₃]			
79.22	100	Гексагонал. Al ₂ O ₃ ·4H ₂ O [Hexagonal Al ₂ O ₃ ·4H ₂ O] Монокл. Al ₂ O ₃ ·3H ₂ O [Monoclinic Al ₂ O ₃ ·3H ₂ O] Орторомб Al ₂ O ₃ ·H ₂ O [Orthorhombic Al ₂ O ₃ ·H ₂ O]			
			79.54	31	γ-Al ₂ O ₃ Низкотемп. кубич. [Low-temp.cubic]
83.26	16	Орторомб Al ₂ O ₃ ·H ₂ O [Orthorhombic Al ₂ O ₃ ·H ₂ O] Гексагональн. α-Al ₂ O ₃ [Hexagonal α-Al ₂ O ₃]			
99.74	6.7	Гексагонал. Al ₂ O ₃ ·4H ₂ O [Hexagonal Al ₂ O ₃ ·4H ₂ O]	99.86	23	γ-Al ₂ O ₃ Низкотемп. кубич. [Low-temp.cubic]
114.92	2.4	Кубическая γ-Al ₂ O ₃ [Cubic γ-Al ₂ O ₃]			
117.58	27.2	Кубическая γ-Al ₂ O ₃ [Cubic γ-Al ₂ O ₃] Гексагонал. α-Al ₂ O ₃ [Hexagonal α-Al ₂ O ₃] Орторомб Al ₂ O ₃ ·H ₂ O [Orthorhombic Al ₂ O ₃ ·H ₂ O]			

ного анионами электролита [4], что обуславливает отличие фазового состава исследуемого образца от кислотных оксидов.

После отжига анодированных образцов при температуре 500 °С, 40 минут гидратные формы оксида алюминия претерпевают ряд структурных изменений. Состав полиморфных модификаций, а также температурный интервал их образования, зависят от физико-химических характеристик исходной анодной пленки и условий термообработки. При указанной температуре образуется низкотемпературная форма γ - Al_2O_3 , а безанионный состав исходной пленки облегчает кристаллизацию и приводит к тому, что полифазная система в результате отжига превращается в монофазную систему, состоящую из кубического оксида алюминия γ - Al_2O_3 .

Согласно авторам работы [13], дегидратация и фазовые превращения гидроксидов алюминия в оксид связаны с многократной перестройкой кристаллической решетки, что неизбежно приводит к изменению морфологии поверхности и физических свойств оксида алюминия. Морфологические изменения, сопровождающие фазовые превращения, подтверждаются методами колориметрической градации оптических изображений анодной пленки.

Фотографии поверхностей пленок анодного оксида алюминия до и после отжига при 500 °С в течение 40 минут приведены на рис. 1а и б.

Температурное воздействие приводит к изменению цветовых характеристик. На рис. 2 приведена лепестковая диаграмма для коэффициентов

отражения поверхностей пленок до (КО1) и после отжига (КО2). Средние значения КО для пленок после отжига уменьшаются в среднем на 10 % (от 65 до 57 %). При этом голубая компонента (В) уменьшается на 15 %. При нагревании происходит выделение воды, которая отщепляется от ОН-групп граней так, что вдоль этих граней кристаллиты разрушаются, это приводит к увеличению удельной поверхности [12] и формированию менее отражающих поверхностей, а, следовательно, к снижению значений коэффициентов отражения. По нашему мнению, изменение значений цветовых параметров и коэффициентов отражения связано с фазовыми превращениями (микроразмер) и отображается эволюцией морфологии на макроуровне.

Результаты сравнительного фрактального анализа изображений анодированных образцов до и после отжига подтверждают такое заключение. Как было показано авторами ранее [14], поверхности пленок анодного оксида алюминия могут быть идентифицированы как фрактальные объекты, и фрактальную размерность можно использовать для количественной оценки степени упорядоченности структуры пленок анодного оксида алюминия и прогнозирования изменения их микрогеометрии в процессе формирования. Фрактальная размерность поверхности в процессе температурного воздействия увеличилась от 2.7621–2.8724 до 2.8193–2.8824. Отжиг приводит к дегидратации гидроксидов алюминия, разрушению низкосимметричных кристаллических ячеек и кубических микрокристаллов [6, 12]. В резуль-

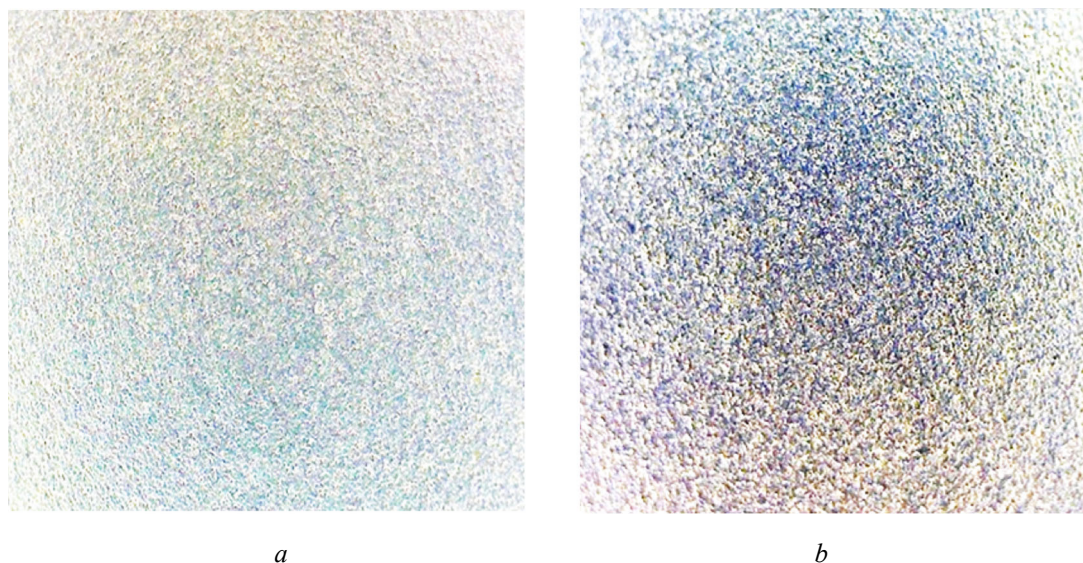


Рис. 1. Изображения поверхностей анодных пленок до (а) и после (б) отжига при 500 °С (X 50)
[Fig. 1. The images of the surfaces of anodic films before (a) and after (b) annealing at 500 °С (X 50)]

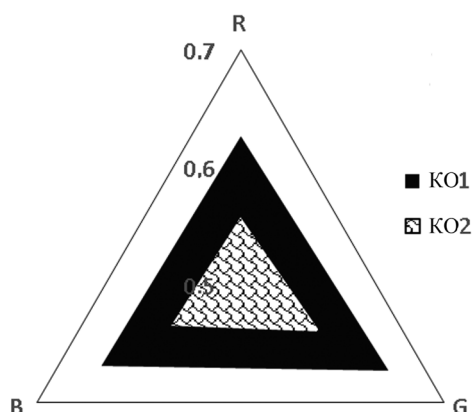


Рис. 2. Значения коэффициентов отражения анодных пленок до (KO1) и после (KO2) отжига
[Fig. 2. The values of the reflection coefficients of anodic films before (KO1) and after (KO2) annealing]

тате поверхность приобретает более развитый рельеф (происходит увеличение удельной поверхности), о чем и свидетельствует рост фрактальной размерности.

При отжиге 500 °С в течение 40 минут в анодных пленках происходят фазовые превращения гидратных форм $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в оксид алюминия $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, сопровождающиеся изменением морфологии пленки (увеличение удельной поверхности), что подтверждается колориметрическим и фрактальным анализами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована эволюция фазового состава и морфологии пористого анодного оксида алюминия из растворов гидроксида натрия при термическом воздействии (отжиг при 500 °С, 40 минут). Установлено, что температурное воздействие привело к образованию низкотемпературной модификации оксида алюминия $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ путем терморазложения «гидроксида-предшественника».

Фазовые превращения на микроструктурном уровне сопровождаются перестройкой кристаллической решетки и, как следствие, изменением морфологии поверхности на макроуровне, что подтверждается измерением цветовых параметров и фрактальных размерностей поверхностей пленок.

Связь микро- и макроструктуры представляется важным вопросом для понимания механизмов образования и взаимных фазовых переходов гидроксидов и оксидов алюминия. Полученные результаты могут быть использованы в разработке способов управления процессами получения оксидов алюминия с заданными свойствами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. O'Sullivan J. P., Wood G. C. // *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 1970, vol. 317, № 1531, pp. 511–543.
2. Lee W., Ji R., Gosele U., Nielsch K. // *Nature Materials*, 2006, vol. 5, № 9, pp. 741–747.
3. Росляков И. В., Напольский К. С., Евдокимов П. В., Напольский Ф. С., Дунаев А. В., Елисеев А. А., Лукашин А. В., Третьяков Ю. Д. // *Наносистемы: физика, химия, математика*, 2013, 4 (1), с. 120–129.
4. Яковлева Н. М., Яковлев А. Н., Чупахина Е. А., Ханина Е. Я. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2006, т. 8, № 1, с. 69–74.
5. Вихарев А. В., Вихарев А. А. // *Ползуновский вестник*, 2010, № 3, с. 204–208.
6. Чернышев В. В., Кукуев В. И., Кораблин Л. Н. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2005, т. 7, № 2, с. 200–203.
7. Каныгина О. Н., Филяк М. М., Овечкин М. В. // *Физика и химия обработки материалов*, 2016, № 4, с. 52–56.
8. Фершильд М. Д. *Модели цветового восприятия*, 2-е издание / пер. с англ. А. Е. Шадрин. USA: Rochester Institute of Technology, 2006, 437 с.
9. Масленникова Г. Н., Платов Ю. Т., Халиуллова Р. А. // *Стекло и керамика*, 1999, № 9, с. 13–16.
10. Программный модуль FracLac 2.5 [Электронный ресурс]: Режим доступа: <https://imagej.nih.gov/ij/plugins/fractalac/FLHelp/UseFracLac.htm> (дата обращения: 10.04.2018).
11. Миркин Л. И., Уманский Я. С. *Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов*. М.: Гос-издат физ-мат. лит., 1961, 863 с.
12. Чукин Г. Д. *Строение оксида алюминия и катализаторов гидрообессеривания. Механизмы реакций*. М.: Типография Паладин, ООО «Принта», 2010, 288 с.
13. Альмяшева О. В., Корыткова Э. Н., Маслов А. В., Гусаров В. В. // *Неорганические материалы*, 2005, т. 41, № 5, с. 540–547.
14. Каныгина О. Н., Филяк М. М. // *Материаловедение*, 2013, № 2, с. 21–24.

THERMO-INDUCED PHASE-MORPHOLOGICAL TRANSFORMATIONS IN THE FILMS OF POROUS ANODIC ALUMINA FROM SODIUM HYDROXIDE SOLUTIONS

© 2018 O. N. Kanygina, M. M. Filyak, M. V. Ovechkin, L. N. Guslovskaya

Orenburg State University, 13 Pobedy av., 460018 Orenburg, Russia
e-mail: filyak@mail.ru

Received 12.05.2018

Abstract. Porous anodic aluminium oxide must be widely used in new types of micro- and nanoelectronics devices, including those operating at elevated temperatures. Therefore, it is of great importance to study the behaviour of anodic alumina films upon heating.

This paper studies phase and morphological changes in the films of anodic aluminium oxide from sodium hydroxide solutions which occur under thermal treatment. The study uses a set of physical and mathematical methods, including colorimetric, x-ray phase and fractal analyses.

Colorimetric analysis showed that after annealing, the values of reflection coefficients reduced from 65 to 57%, which may be due to structural changes.

The samples of initial and annealed anodic aluminium oxide films were studied by X-ray phase analysis. It has been established that annealing anodized samples at a temperature of 500 °C for 40 minutes leads to a number of changes in the hydrated alumina forms. Low-temperature modification of aluminium oxide γ - Al_2O_3 is formed by thermal decomposition of “hydroxide precursors”. The study proposes an explanation of the thermally induced phase transformations of porous alumina which is based on the statement about different crystallization rate of Al_2O_3 enriched with electrolyte anions and anion-free oxide.

The interrelation between changes in micro- and macrostructures was determined by comparative fractal analysis of images of anodized samples before and after annealing. The calculation showed that the fractal dimension of the surface increased from 2.7621–2.8724 (initial samples) to 2.8193–2.8824 (after annealing). The process of annealing involves the dehydration of aluminium hydroxides accompanied by the destruction of primary crystallites, the formation of platelet particles, and an increase in the specific surface area.

The interrelation between micro- and macrostructures is of great importance for understanding the mechanisms of the formation and interdependent transitions of aluminium hydroxides and aluminium oxides. The detailed study of these mechanisms will make it possible to obtain aluminium oxides with set properties.

Keywords: anodic alumina, alkaline electrolyte, X-ray phase analysis, colorimetry, fractal analysis.

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/575>

REFERENCES

1. O’Sullivan J. P., Wood G. C. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 1970, vol. 317, no. 1531, pp. 511–543. DOI: 10.1098/rspa.1970.0129

2. Lee W., Ji R., Gosele U., Nielsch K. *Nature Materials*, 2006, vol. 5, iss. 9, pp. 741–747. DOI: 10.1038/nmat1717

3. Roslyakov I. V., Napolsky K. S., Evdokimov P. V., Napolsky F. S., Dunayev A. V., Yeliseyev A. A., Lukashin A. V., Tretyakov Yu. D. *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*, 2013, 4 (1), pp. 120–129 Available at: <http://nanojournal.ifmo.ru/wp-content/uploads/2013/02/NPCM2013-41P120.pdf> (in Russ.)

4. Yakovleva N. M., Yakovlev A. N., Chupakhina E. A., Khanin E. Ya. *Condensed Matter and Interphases*, 2006, vol. 8, no. 1, pp. 69–74. Available at: https://elibrary.ru/download/elibrary_11902588_43041055.pdf (in Russ.)

5. Vikharev A. V., Vikharev A. A. *Polzunovsky Vestnic*, 2010, no. 3, pp. 204–208 Available at: http://elib.altstu.ru/elib/books/Files/pv2010_03/pdf/204viharev.pdf (in Russ.)

6. Chernyshev V. V., Kukuyev V. I., Korablin L. N. *Condensed Matter and Interphases*, 2005, vol. 7, no. 2, pp. 200–203 Available at: https://elibrary.ru/download/elibrary_9926031_93259560.pdf (in Russ.)

7. Kanygina O. N., Filyak M. M., Ovechkin M. V. *Physics and Chemistry of Materials Treatment*, 2016, no. 4, pp. 52–56. (in Russ.)
8. Mark D. Fairchild. *Color Appearance Model, the 2nd Edition*. USA: Rochester Institute of Technology, 2006, 437 p.
9. Maslennikova G. N., Platov Yu. T., Haliullova R.A. *Glass and Ceramics*, 1999, no. 9, pp. 13–16. (in Russ.)
10. *Software modulus Fraclac 2.5 [Electronic source]*: Access mode: <https://imagej.nih.gov/ij/plugins/fraclac/FL-Help/UseFracLac.htm> (accessed date: 10/04/2018).
11. Mirkin L. I. *Reference Book on the X-ray Diffraction Analysis of Polycrystals*. Moscow State Publishing House of Physical and Mathematical Literature, 1961, 863 p. (in Russ.)
12. Chukin G. D. *The Structure of Alumina and Hydrodesulfurization Catalysts. Mechanisms of Reactions*. Moscow, Paladin Publ, LLC Printa, 2010, 288 p. (in Russ.)
13. Almyasheva O. V., Korytkova E. N., Maslov A. V., Husarov V. V. *Inorganic Materials*, 2005, vol. 41, no. 5, pp. 540–547. (in Russ.)
14. Filyak M. M., Kanygina O. N. *Materials Science*, 2013, no. 2, pp. 21–24. (in Russ.)

Каныгина Ольга Николаевна – д. ф.-м. н, профессор, профессор кафедры общей физики, Оренбургский государственный университет; тел. +7(3532) 372439, e-mail: oncan@mail.ru

Филяк Марина Михайловна – к. т. н., доцент, доцент кафедры промышленной электроники и информационно-измерительной техники, Оренбургский государственный университет; тел.: +7(3532) 372874, e-mail: filyak@mail.ru

Овечкин Максим Владимирович – к. т. н., доцент кафедры систем автоматизации производства, Оренбургский госуниверситет; тел. +7(3532) 752858, e-mail: maxov-1@mail.ru

Гусловская Людмила Николаевна – ведущий инженер кафедры химии, Оренбургский госуниверситет; тел. +7(3532)372485, e-mail: guslovskaya@mail.ru

Olga N. Kanygina – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Full Professor, Professor of the Department of General Physics, Orenburg State University, tel.: +7 (3532) 372439, e-mail: oncan@mail.ru

Marina M. Filyak – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Associate Professor of the Department of Industrial Electronics and Informing and Measuring Techniques, Orenburg State University; tel.: +7(3532) 372874, e-mail: filyak@mail.ru

Maxim V. Ovechkin – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor of the Department of Production Automation Systems, Orenburg State University; tel.: +7(3532) 752858, e-mail: maxov-1@mail.ru

Lyudmila N. Guslovskaya – Leading Engineer of Department of Chemistry, Orenburg State University; tel.: 7(3532)372485, e-mail: guslovskaya@mail.ru